中華農業研究（Jour. Agric. Res. China）39(3)：239～257 (1990)

烏龍茶葉吸濕性及其品質維持之應用研究[1]

陳加忠　賴建洲　曹之祖[2]

摘要　在此研究中量測兩種烏龍茶葉的平衡相對濕度物性，實驗結果顯示電子式相對濕度計可適用於此種物性量測。溫度對等溫水份線的主要效應發生於70 RH%下範圍。修正Oswin模式適用於此項物性，此研究所得茶葉安定含水率範圍爲３—４％。自 GAB 模式計算所得之安定含水率數值顯著地高於來自 BET 模式之數值。利用量測的平衡相對濕度和溫度數值計算所得之含水率其誤差約爲0.5%。

關鍵詞：烏龍茶葉、吸濕性、單層水份、ERH模式。

茶葉的平衡含水率（Equilibrium Moisture Content, EMC）和平衡相對濕度（Equilibrium Relative Humidity, ERH）在不同溫度下的關係對於茶葉加工生產作業十分重要。有關乾燥、貯存、品質維持和包裝工作必須具備此物性之基本資料。然而茶葉此項物性之研究遠比其他農產品少（Iglesias and Chirife, 1982), Wolf 等氏（1973）曾經發表三種茶葉（Fennel tea, Kamillen tea, Pfefferminz tea）吸濕和去濕之物性數據，其測定溫度爲5,25和45°C三種溫度，其測定方法爲動態法（dynamic method）。Jayaratnam與Kiritisinghe氏（1974）發表20°C 時碎茶的 ERH/EMC 數值方法爲EMC靜態法。在日人的研究中， Yoshinomi（1985）以靜態法完成了茶葉原料（未加工）茶梗和葉片在四個溫度下的吸濕和去濕數據。對本省此項物性的研究中，茶改場曾對煎茶、包種茶、烏龍茶和碎型紅茶在固定單一溫度下的 ERH/EMC 性質提出有關數據（阮與吳氏，1979）。但是本省主要茶葉產品在主要應用溫度範圍下有關數據未曾有詳細之研究。各不同品種或製造方法對此物性之影響亦缺乏相關資料。

在農產品加工作業中，以簡單的數學模式代表不同溫度下平衡含水率和平衡相對濕度的關係十分重要。主要的適用模式必須能包含含水率，相對濕度和溫度等三項因子，而且涉及的參數數目愈少在實際利用上愈方便。農產品主要適用的 ERH/EMC 模式可歸納爲四種（Chen, 1988）。在上述茶葉平衡相對濕度和平衡含水率的有關數據中。本省四種茶葉之適用模式僅涉及 BET 公式之計算（阮與吳，1979），其應用範圍不廣。日人 Yoshitomi（1985）的研究結果曾比較５種模式的適用性，但只提及各固定溫度下的模式適應性而未考慮溫度項目之影響，因此適用本省茶葉ERH/EMC性質之模式實有研究之必要。

茶葉品質之保持對於茶葉之售價影響極大，依傳統製茶業之經年經驗，茶葉最佳之貯存含水率爲３～４％，此數據存在學理上之物理意義實有探討之必要，以做爲決定其他農產品最佳貯存含水率之用。

在此研究中，以依序農產品平衡相對濕度測定法（Chen, 1988）量測兩種不同製造方法之烏龍茶葉產品在５種溫度下的ERH/EMC物性，並探討適用此項物性之模式。在品質維持應用研究方面，以

1.臺灣省農業試驗所　研究報告第 1530 號。

2.臺灣省農業試驗所副研究員、助理研究員及技士。臺灣省　臺中縣　霧峰鄉。

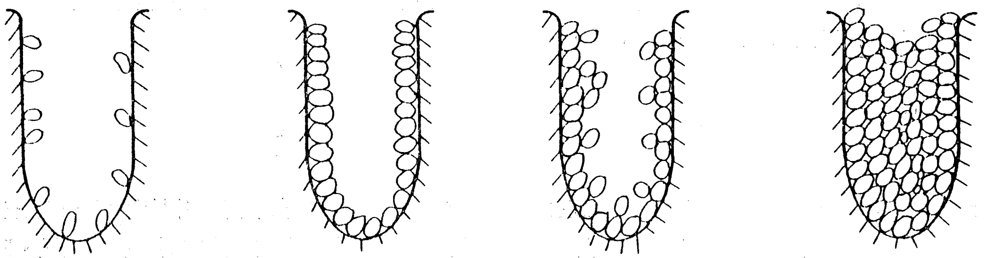
量測之數據決定單層水份量之值和業者長期經驗之數值比較，並探討 ERH 性質在茶葉含水率探測之應用。

理論探討

一、農產品內水份的存在現象

水份存在於農產品內的活動現象是影響農產品品質的主要因素， 通常以四個階段代表 (Young and Nelson 1976)。

乾的農產品表面存有無數毛細管，置於潮濕的環境時，水分子開始聚集於表面（圖1－a）。隨著水份的增加，在細胞上形成一單層水份子覆蓋於表面（圖1－b），此時水分子自身之間和分子與細胞之間的吸附能量最大，再次隨著水份的增加，多層的水分子開始推疊於單層水份子之上（1－c），此種水份可稱自由水（free water），係以擬聚作用堆附於單層水分子之上，在吸濕的最後階段中



(a) Monomolecular attachment　(b) Start of the attachment of molecules　(c) Multimolecular attathment　(d) Capillary condensation

圖 1. 存於農產品內部水份子之吸濕現象

Figure 1. The sorption of water molecular existing in the inter of agricultural products

，水份子因毛細管作用吸附於多層水分子（圖1—d），由於此吸附力十分微弱，此時之水份也因此容易失去。各階段的水份分佈現象影響了農產品品質，然而各階段農產品的含水率卻不容易加以區分。

由食品化學反應速率的研究中，發現食品在某一含水率時其品質之損失幾乎爲零，此種含水率稱爲「安定含水率」或「關鍵安水率」(Critical moisture content) (Labuza 1984)，此含水率與單層水份值相等。此由圖 (1—b) 可以理解：在分子細胞表面聚集水分子時，一方面阻止了外界因素與農產品表面接觸以產生化學反應。另一方面由於水分子量少而缺乏活動性，所含水份不足以成爲溶劑以溶化化學物質，因此缺乏活動性而無法開始化學反應。因此食品在此安定含水率時，其品質可維持最佳情況。

二、ERH模式

在此研究中，以各溫度下茶葉ERH/EMC數據，比較各 ERH 模式的適用性，所利用的含三參數模式和含四參數之模式其推衍過程已詳細介紹於陳氏等人之研究（1990）。在此研究中所利用的模式爲：

（一）修正Henderson公式

$$RH=1-EXP\ (-A*(T+C)*M^{B}) \quad \cdots\cdots (1)$$

（二）Chung-Pfost公式

$$RH=EXP\left[-\frac{A}{T+C}\exp(-B*M)\right] \quad \cdots\cdots (2)$$

（三）修正Halsey公式

$$RH=EXP[-EXP(A+BT)*M^{-C}] \quad \cdots\cdots (3)$$

（四）修正Oswin公式

$$RH=\frac{1}{\left(\frac{A+BT}{M}\right)^{c}+1} \cdots\cdots (4)$$

（五）Day-Nelson公式

$$RH=1-Exp[-aT^{b}\bullet M^{CT^{d}}] \cdots\cdots (5)$$

（六）Kumar-Henderson公式

$$RH=1-EXP[-(a+bT)M^{(c+dT)}] \cdots\cdots (6)$$

（七）Chen-Clayton公式

$$RH=EXP[-aT^{b}\bullet EXP\ (CT^{d}M)] \cdots\cdots (7)$$

（八）Andrien-Oswin公式

$$RH=\frac{1}{\left(\frac{a+bT}{M}\right)^{c+dT}+1} \cdots\cdots (8)$$

在以上的公式中，RH代表相對濕度，數值爲小數，M爲含水率（%，乾基），T爲溫度（°C）。

三、BET與GAB模式

在食品科學界最常利用的ERH模式爲BET和GAB模式。

BET模式由三個研究者Brunauer, Emmett 與 Teller（1938）聯合推導而得。此模式對水分子存在於農產品內部之性質有兩項假設：（一）在多層水分子中每吸收層蒸發的速率等於凝結的速率。（二）在第一層單份子以上之各層分子其凝結熱都相等。

BET的公式如下：

$$\frac{RH}{(1-RH)\bullet M}=\frac{1+(C-1)RH}{M_0C} \cdots\cdots (9)$$

在此C爲常數，M_0爲單層水份子數值。

由於此公式受其基本假設之限制，其適用範圍並不能遍及所有 RH 的範圍（0～100%）。在食品科學的研究中，M_0 值代表單層水份子分佈於農產品內部所有表面時之含水量，換言之，農產品之含水率在此數值時其品質處於最穩定狀態。Labnza 氏（1984）率稱此 M_0 值爲關鍵含水率（Critical moisture content）。

利用公式（9）對ERH/EMC數據進行迴歸分析，以RH/(1-RH)•M值爲反應值，RH 爲獨立變數，以直線迴歸所得截矩與斜率線和之倒數即爲M_0值。此計算方式有兩項限制：

（一）大量且準確的ERH/EMC數據不容易獲得。

（二）不同的RH應用範圍將得到不同的M_0值。BET模式適用的範圍不容易界定。

爲了改良BET模式之限制，GAB模式逐漸爲食品研究者採用。此公式之推衍過程近似 BET模式（Van den Berg, 1984, 1985），其形式爲：

$$M=\frac{M_0\circ C\bullet K\bullet RH}{(1-K\bullet RH)(1-KRH+K\bullet C\bullet RH)} \cdots\cdots (10)$$

此公式中M_0值爲單層水份子數量，C與K爲常數。K＝1時，公式(10)與BET模式相等。

在公式(10)中M值爲反應值，RH爲獨立變數，若以RH值代表爲M之函數，公式(10)之函數轉換則成一複雜的公式。

$$RH=\frac{2+(M_0/M-1)\bullet C-[[2+(M_0/M-1)\bullet C]^{2}-4(1-C)]^{0.5}}{2*K*[1-C]} \cdots\cdots (11)$$

四、利用RH與溫度量測值計算含水率

由農產品平衡相對濕度和溫度之量測值配合已知之等溫水份線之關係，含水率可依此計算而得。

Hughes等式（1965）利用Licl Dunmore-type感應器量測麵粉的平衡相對濕度值，藉以計算其含水率。Gough氏（1976）以空氣抽取技術量取小麥穀粒間隙內空氣的平衡相對濕度和溫度，再計算其含水率，在以上兩者的研究，此技術之精密性並無詳細討論。Bunn 等氏（1986）以此種技術計算玉米粒和大豆的含水率，量取的RH和溫度值以ASAE標準中修正Henderson 公式計算含水率。其結果顯示含水率愈高的樣品其誤差愈大。

此種含水率的測定方法十分簡易且快速，但是其準確性不容易控制。Young氏（1983）對此技術評論如下：

（一）含水率，相對濕度與溫度三者之關係需要建立正確適用的模式。

（二）在進行量測時，量測對象必處需於平衡狀態。

（三）在高RH階段，RH的少量量測誤差會引起含水率計算值鉅大的誤差。

（四）RH值本身的量測誤差通常很大。

五、預測性能的評估

在數量化的研究如農機作業系統模擬，病蟲害預測……等，模式的驗證十分重要。其意義即在於檢驗經由數量化模式所得的預測值和實際之量測值是否相符合，研究者通用的方法是將兩種數值描繪於同一張圖形而以感官直覺觀察數據之符合性。此種方法容易受主觀因素限制，而且受X-Y軸之間隔大小所影響；反之，利用統計理論爲基礎的量化標準並不普遍（Teng and Gaunt, 1980; Teng, 1985）。

依現代迴歸分析之理論和技術（Myers, 1986）模式之預測性能可依定量和定性兩種檢驗方式。應用此方法之基本假設在於模式之預測值和檢驗用量測值必須互爲獨立性，即模式建立所利用之數據與檢驗用量測數據彼此互不相同。

（一）定性檢驗

以模式之預測值和實際之量測值各爲 X－Y軸加以描繪數據散佈圖，若兩者相符合，則數據點必須分佈於X＝Y，斜率爲1的直線。在實際的作業情況，此理想狀態幾乎不存在。在實際應用中，若符合性成立，誤差之存在非存在於模式自身，而僅由測誤差所引起，在此情況下描繪殘差值對實測值（或預測值）之數據分佈，將爲一均衡分佈且無特定趨向之圖形。此方法是用以檢測模式是否正確的最佳定性標準。

（二）定量檢驗

利用統計理論之 t 分佈性質可做爲檢驗模式符合性的量化依據。

1.平均偏離差（Average Deriation, AD）

AD值之計算公式如下：

$$AD = \Sigma \mid Yi - Xi \mid / N \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (12)$$

Y_i：實測值

X_i：預測值

N：數據總數

AD值愈小，符合性愈佳。

2.含常數項迴歸的檢定法：

以所有Y_i值和X_i值進行迴歸分析，線性迴歸公式 $Y_1 = a_1 + b_1X$ 之兩係數 a 與 b 其數值和標準差（S. E, Stundard error）容易計算，若yi之預測性能良好，b 值應該與0無顯着差異，值與 1 無顯著差異。因此利用 t 分佈原理之檢驗方式如下：

$$t'(a_1)=\frac{a_1}{SE(a_1)}\cdots\cdots(13)$$

$$t'(b_1)=\frac{b_1-1}{SE(b_1)}\cdots\cdots(14)$$

由 t 分佈表可檢驗tt$'(a_1)$ 與t$'(b_1)$ 值是否顯著。

3.不含常數項之迴歸檢定法：

在線性迴歸技術中，不含常數項的直線迴歸其基本假設即截矩值爲零，此種假定對模式之驗證有其特殊意義。在比較$y_2=b_2X$與$y=X$直線是否相異之檢定值爲：

$$t'(b_2)=\frac{b_2-1}{SE(b_2)}\cdots\cdots(15)$$

材料與方法

一、烏龍茶葉

在此研究中所用之實驗材料爲條狀烏龍茶葉（文山型）和團狀烏龍茶葉（鹿谷型），分別購自不同之茶商，樣本最初含水率約於3～5％的範圍（乾基），爲得到不同含水率之樣本，材料以乾燥或加水方式調製至預定的含水率。所有的材料置於塑膠瓶內密封貯存兩個月以上以求樣本含水率之均勻化，高含水率的樣本容器則置放於3°C之冷藏庫內以避免霉菌成長。

二、平衡相對濕度測定

在此研究採用依序平衡相對濕度測定法，此方法已詳細介紹於稻穀此項物性之研究（陳、賴、曹，1990）。測定所用之感應器爲 VALSALA Humidity Transmitter HMD 30UB。 測定溫度自5～45°C共五種。

三、模式適稱性之研究

兩種烏龍茶葉所測量之 ERH, EMC 和溫度數據以非線性迴歸技術最小平方法評估含三參數之ERH模式適稱性，四種模式爲修正Henderson公式，Chung-Pfost，修正Oswin與修正 Halsey公式。團狀烏龍茶葉所測量數據用以比較參數數目對於模式適稱性之影響，所利用之四參數模式爲 Day-Nelson, Kumar-Henderson, Chen-Clayton, Andrieu-Oswin 公式。 模式適稱性之評估標準在定性方面爲殘差圖，定量標準所用統計量爲 R^2, S. E., P，與RMS 值，各統計量的定義和計算公式都與稻穀ERH模式之評估方法相同（陳等，1990）。

BET模式之評估問題在於適用 RH 範圍的界定，此研究中利用殘差圖，離羣值（Outliers）與影響點（Influence Point）之檢定法以界定此適用範圍。

各溫度下GAB模式各參數之評估值估算利用非線性迴歸最小平方法加以執行。

四、烏龍茶葉含水率之計算

爲使烏龍茶葉含水率之檢定試驗與預測模式之建立過程彼此獨立。此測定所用之樣本與平衡相對濕度測定所用樣本並無重覆性。所用茶葉來自不同茶葉供應商。樣本經乾燥或加水至預定之不同含水率程度，再貯存於容量250ml塑膠瓶內，貯存時間在一個月以上以求其達到平衡狀態。

在測定過程中，以能同時測定溫度和相對濕度之感應器於樣本容器之中，在15分或20分鐘後讀出溫度與相對濕度值，RH值讀出以校正方程式轉換爲眞實值。再將溫度和 RH眞實值代入適用之 ERH模式計算含水率，茶葉之標準含水率利用烤箱以105°C 進行24小時烘乾作業加以量取。兩種數值依統計技術加以比較。

此種測定所用之感應器爲Rotronic Hygroskop GT-S Sensor由瑞士製造。

結果與討論

一、烏龍茶葉平衡相對濕度性質

圓形烏龍茶葉平衡相對濕度的吸濕性質如圖2所示，圖形的分佈為典型的S型曲線。在相同的含水率時，ERH 值隨溫度的增加而增加，但主要之效應在於70% RH 的範圍之內。此種溫度效應遠小於澱粉類穀物之ERH性質 (Chen, 1988)

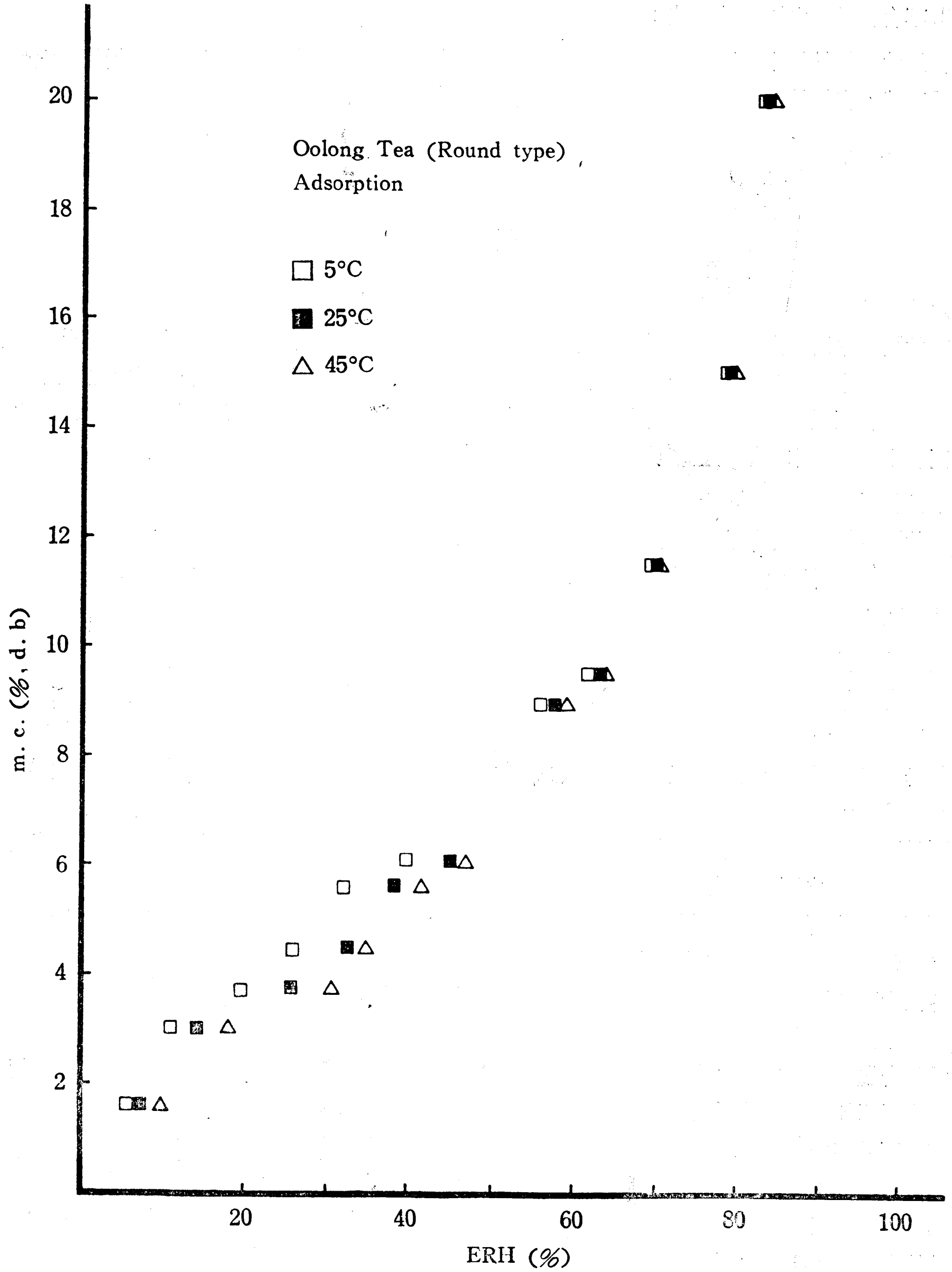


圖 2. 圓形烏龍茶葉之吸濕數據

Figure 2. The adsorption data of round-type Oolong tea

條形烏龍茶葉此項物性性質如圖3所示，等溫水份曲線則近似指數函數圖形。主要的溫度效應發生於70% RH以下的範圍。

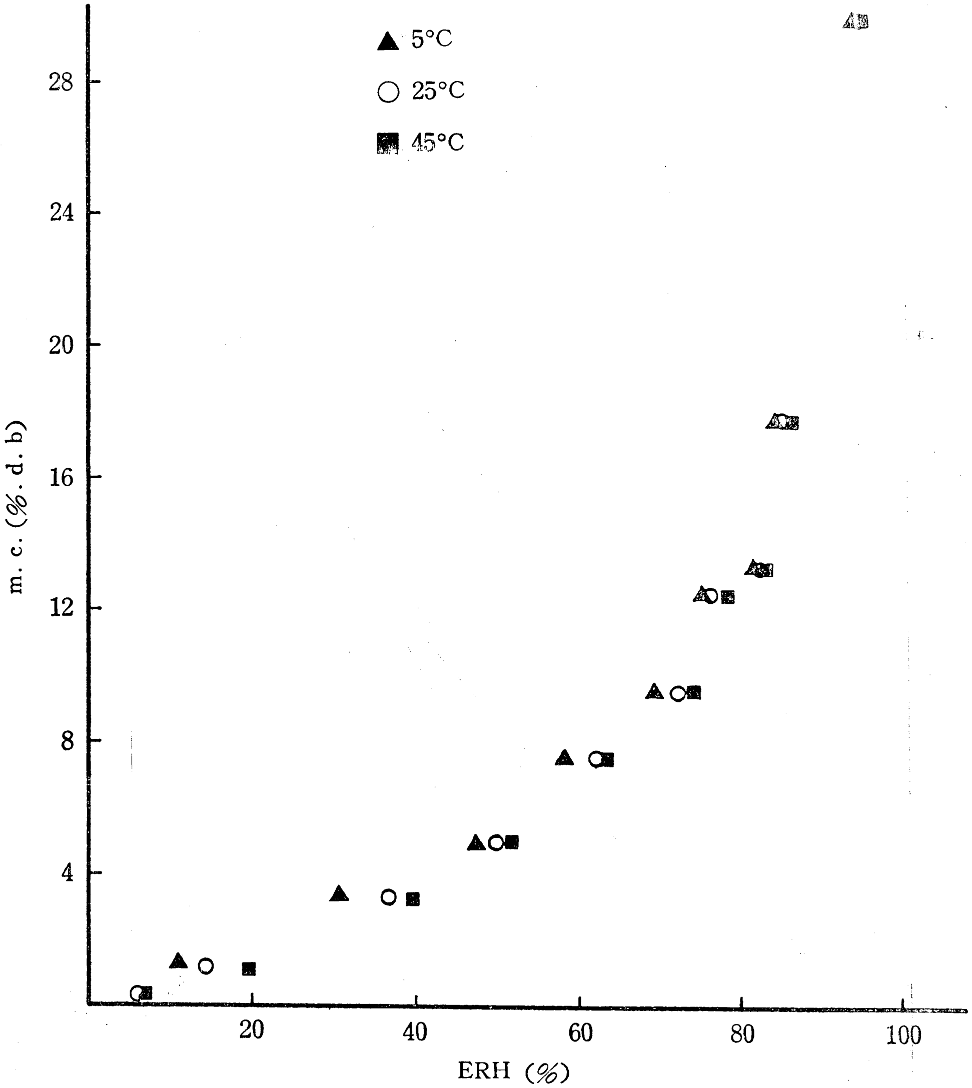


圖 3. 條狀烏龍茶葉之吸濕數據

Figure 3. The adsorption data of stripe-type Oolong tea

此次實驗所得兩種烏龍茶葉平衡相對濕度之物性與其他文獻所列結果之比較如圖4所示。在相同的溫度和平衡相對濕度條件下，團狀烏龍茶葉其所能吸收的水份大於條狀烏龍。各種不同茶葉產品等溫水份線的分佈性質差異極大，在相同條件下，Fenchea tea之樣本其吸收水份特別高於其他產品。其他產品在相同溫度與相對濕度條件下，含水率之差異性範圍約為2%。因此各種不同品種或製造過程所得的茶葉產品其平衡相對濕度有個別測定的必要。在傳統平衡含水率測定法的利用中，由於其耗時繁雜的工作使個別測定十分麻煩，利用新開發完成「ERH 依序測定法」可以於短時期內得到大量準確的數據，因此適合進行此種多樣產品的測定工作。

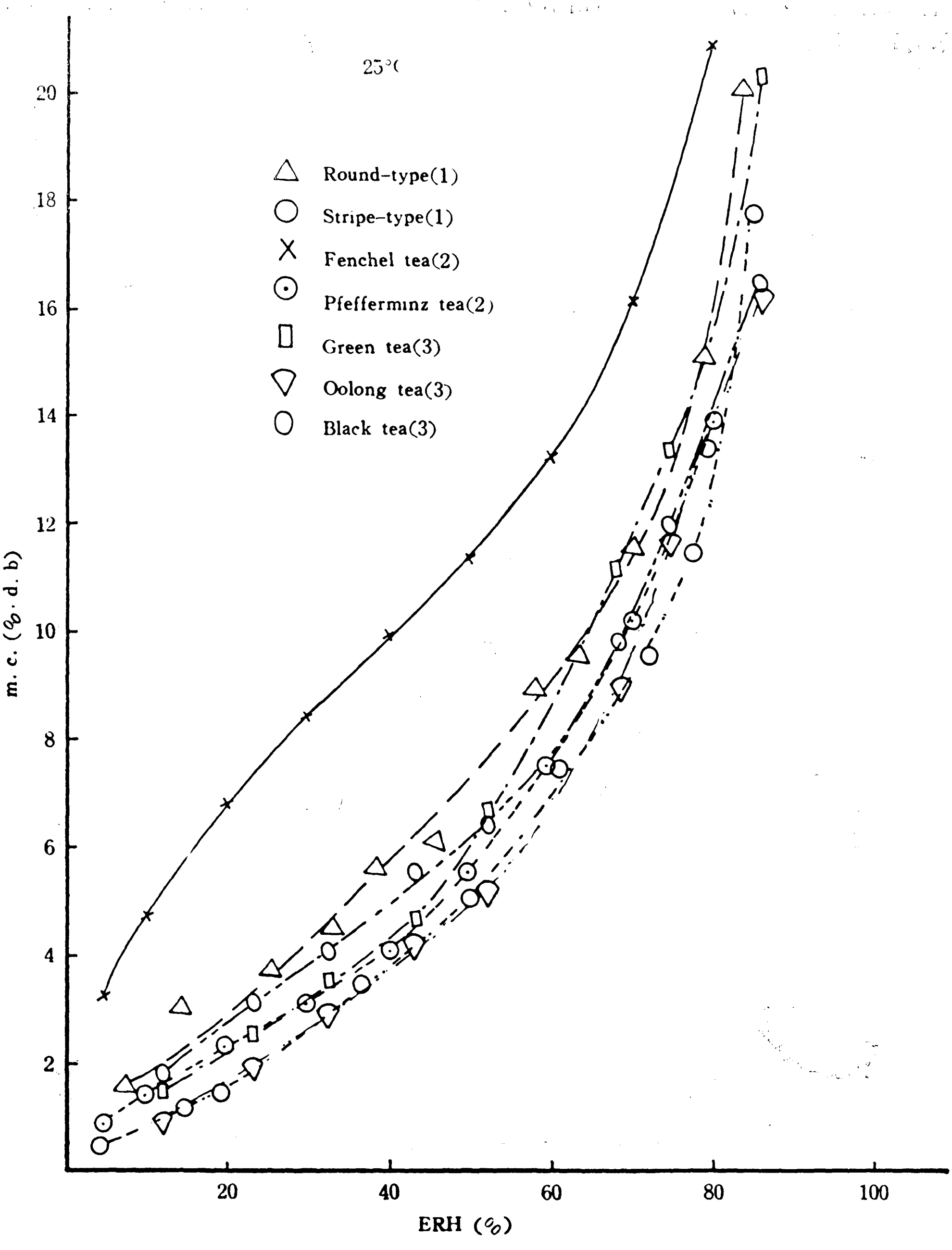


圖 4. 各烏龍茶葉ERH數據之比較

Figure 4. Comparison of the ERH data of Oolong tea
Data source : 1. Tsis experiment
2. Wolf et al. (1973)
3.阮與伍氏 (1979)

茶葉之吸濕物性與其他農產品此項物性之比較如圖5。圖中之茶葉產品數據爲此研究所測定之條狀烏龍茶。由圖形之分佈可知，茶葉的吸濕性在低 RH範圍時低於含高澱粉類（水稻和玉米粒）和高

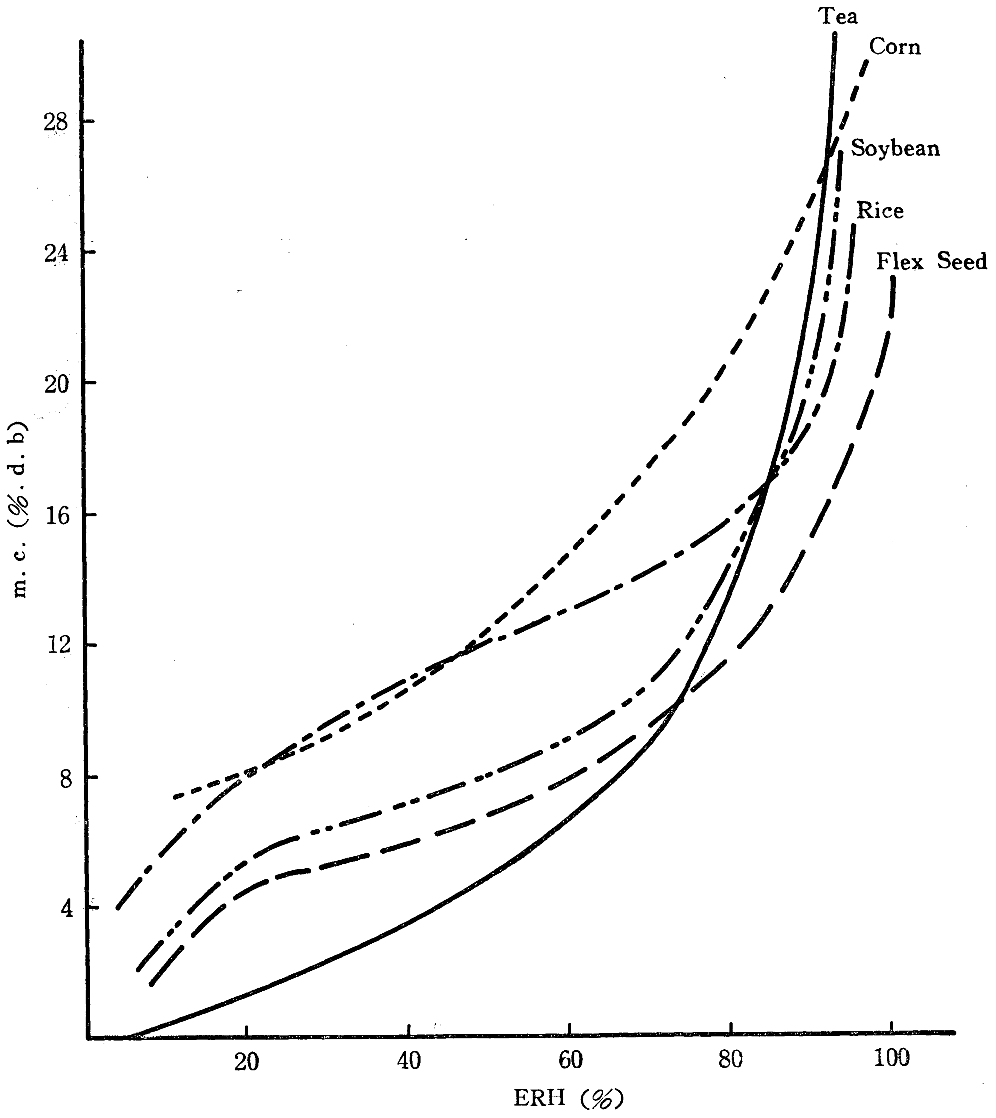


圖 5. 烏龍茶葉與其他農產品ERH數據之比較

Figure 5. Comparison of ERH data of Oolong tea with Other products

(Data source: ASAE Standards)

蛋白，油類（大豆，亞麻種子）等產品。在70% RH階段，茶葉的吸濕性急速的增加，其能吸收的水份則高於其他產品。

二、適用模式之評估

四個含三參數的 ERH 模式其對圓形烏龍茶葉平衡相對濕度物性適用性之比較和估計值列於表一。由表中可知修正Oswin模式之S. E. 值較小，但是P和RMS較大。因此可知以單一量化標準評估模式之適用性並不可靠，由殘差分佈中（圖7b），在低RH範圍修正 Halsey 公式誤差性大，因此P值和RMS也隨之增加，由於茶葉吸濕性質之應用如品質維持，含水率測定和包裝材料評估等均位於低 RH 階段，在實際應用之考慮條件下，修正 Oswin 模式較適合爲團狀烏龍茶葉之物性模式。

條狀烏龍茶葉此項物性適用模式之評估結果如表 2 。依殘差分佈檢驗結果修正Henderson與修正

表 1. 團烏龍茶葉吸濕數據四ERH模式之估計係數和比較標準

Table 1. The estimated parameters and comparison criteria for four ERH models of adsorption data for Oolong tea of round type

	Modified-Henderson	Chung-Pfost	Modified-Oswin	Modified-Halsey
A	6.630 E—5	519.572	8.34235	1.85774
B	1.0621	0.16593	—2.3443 E—2	—4.6637 E—3
C	1,198.55	181.30	1.7669	1.1038
R	0.966	0.949	0.983	0.988
S. E.	4.91	6.05	3.44	2.69
P	13.6	14.1	6.81	7.71
RMS	26.5	27.4	9.34	15.5
Residual Plot	Pattern	Pattern	U. S. (Uniform Scattered)	U. S.

表 2. 條形烏龍茶葉吸濕數據四ERH模式之估計係數和比較標準

Table 2. The estimated parameters and comparison criteria for four ERH models of adsorption data for Oolong tea of strip type

	Modified-Henderson	Chung-Pfost	Modified-Oswin	Modified-Halsey
A	1.23042 E—5	369.245	5.54496	1.04536
B	0.88093	0.18504	—2.5449—2	—5.466 E—3
C	1,280.85	153.004	1.27133	0.85794
R	0.991	0.967	0.993	0.978
S. E.	25.2	69.8	9.77	24.2
P	9.83	22.2	5.98	13.6
Residual Plot	U. S.	Pattern	U. S.	Pattern

Oswin公式均可適用，兩者統計量比較結果可知修正Oswin公式爲最適用的模式。

模式參數數目對於適用性的影響如表3所示，所利用之吸濕相關數據爲團形烏龍茶葉。由此結果可知，模式自身之適稱性比增加參數數目更爲重要。以根源於Henderson的三模式（修正 Henderson, Day-Nelson, Kumar-Henderson公式）而言，其適稱性並未比修正 Oswin 公式好。四參數之模式其殘差分佈趨勢均和三參數之模式相同，其原因在於參數之增加並未改變原先模式的分佈趨勢，對於源於Chung模式之兩模式亦有相同的結果。在量化標準方面，四參數的Chen-Nelson模式其P和RMS値反而高於含三參數的 Chung-Pfost 模式。對源於 Oswin 模式而言，含四參數的Andrieu-Oswin模式其適稱性則比修正Oswin模式更好。

表 3. 團形烏龍茶葉吸濕數據八個ERH標式適稱性之比較

Table 3. The comparison of the fitting-agreement for eight models of Adsorption data (Round-type Oolong tea)

Original Equation	Henderson Equation			Chung Equation		Oswin Equation	
	Modi.-Henderson	Day-Nelson	Kumar-Hnederson	Chung-Pfost	Chen-Nelson	Modi.-Oswin	Andrieu-Oswin
A (a)	6.6308—5	3.5555 E—2	5.9253 E—2	519.572	3.6372	8.3424	7.91922
B (b)	1.0621	2.4420	8.7449 E—4	0.1660	—0.1305	—2.3443E—2	—2.7903 E—2
C (c)	1,198.55	1.3628	1.1510	181.3	0.18676	1.7669	0.55125
(d)		— 7.079 E—2	—3.4092 E 3		—4.9195E—2		2.07998 E-3
R	0.966	0.968	0.969	0.949	0.949	0.983	0.992
S. E.	4.91	4.78	4.78	6.05	6.05	3.44	2.45
P	13.6	11.33	12.44	14.12	14.52	6.81	4.84
RMS	26.5	20.97	23.7	27.42	28.90	9.34	8.67
Residual Plot	Pattern	Pattern	Pattern	Pattern	Pattern	U. S.	U. S.

三、M_0值之計算

單層水份值（M_0）的計算在決定品質維持最佳含水率時十分重要。對團狀烏龍茶葉而言，5種溫度下其ERH/EMC數據公式（9）進行迴歸分析，並以殘差圖，離羣值和影響點檢定技術以決定BET模式之適用範圍，由統計分析結果顯示BET模式在團狀烏龍茶葉等溫水分吸濕線之適用範圍爲60%RH以下。迴歸所得之截矩，斜率和依此計算所得之（M_0）值列於表4。

以相同統計技術對於條狀烏龍茶葉五種溫度等溫水份吸濕數據進行分析，BET模式之適用性也在60%RH以下。

表 4. 團形烏龍茶葉單層水份值之計算

Table 4. The Calculation of monolayer value of rough-type Oolong tea

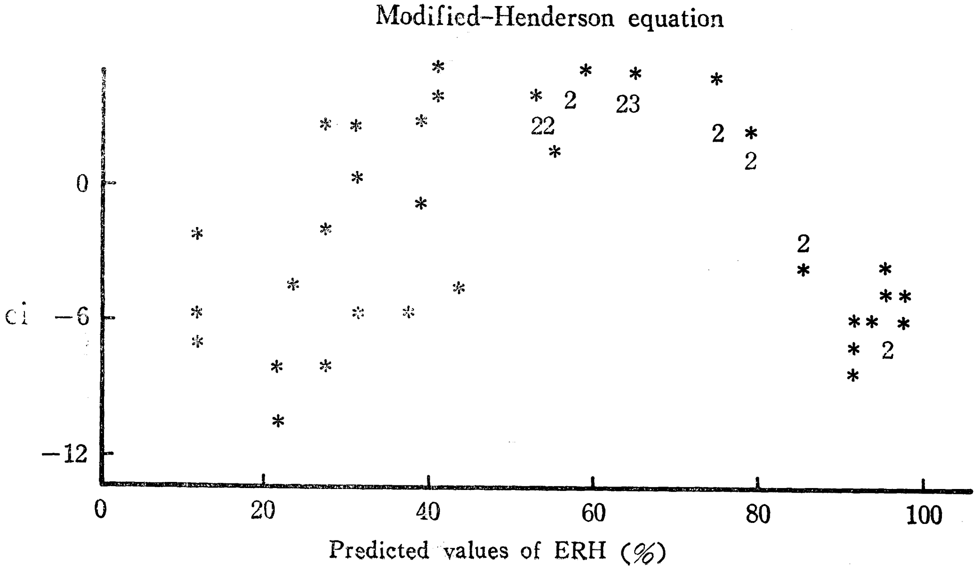
Item／Temperatare (°C)	5	15	25	35	45
Slope	2.24196	0.24081	0.2320	0.2277	0.21427
Intercept	0.01528	0.02033	0.0277	0.03325	0.04296
Mo	3.887	3.831	3.850	3.830	0.890

兩種烏龍茶葉依BET模式計算所得M_0值比較於表5。團形茶葉之數值略高條形茶葉。M_0值均與周圍溫度無相關性，且皆位於3～4%之範圍。此數值與茶葉製作者多年所得之經驗相符合，亦驗證了M_0值在農產品品質維持上的學術背景和應用意義。換言之，在此安定含水率條件下所貯存的茶

表 5. 兩種烏龍茶葉BET模式之單層水份值

Table5. The Monolayer values for BET model of two type Oolong tea

Temperature (°C)	5	15	25	35	45
Round-type Oolong tea	3.89	3.83	3.85	3.83	3.89
Stripe-type Oolong tea	3.55	3.36	3.73	3.51	3.46



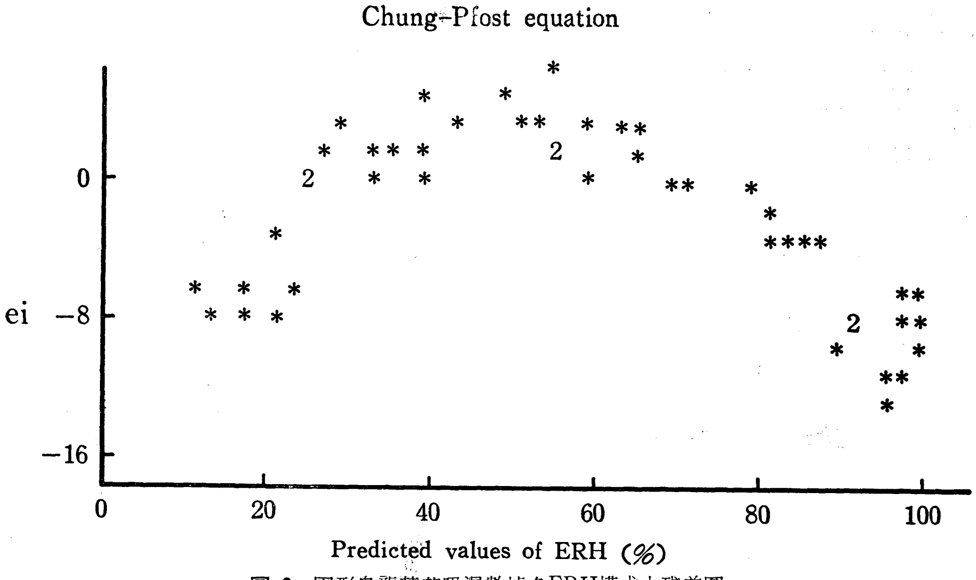
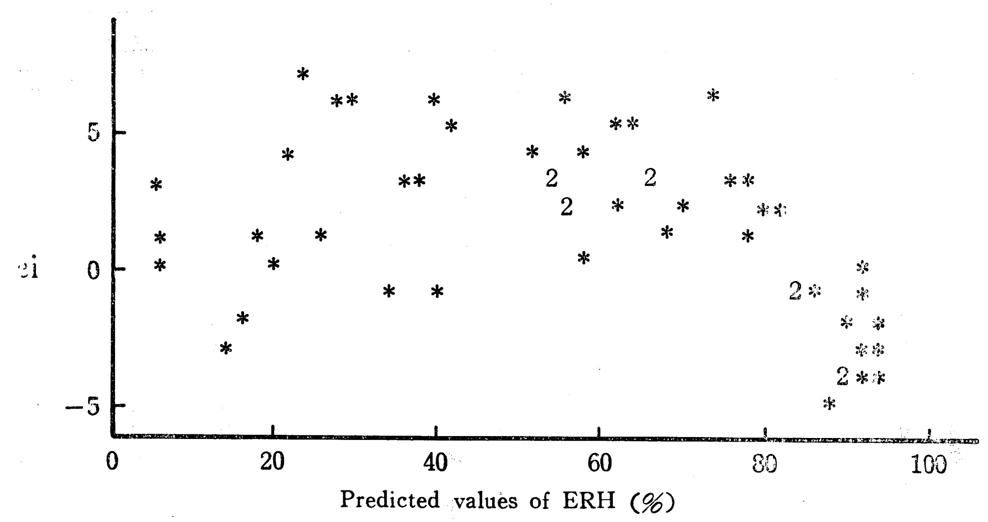


圖 6 圓形烏龍茶葉吸濕數據各ERH模式之殘差圖

Figure 6a. Residuals vs. predicted values of ERH models for adsorption data of round-type Oolong tea

Modified-Oswin equation



Modified-Halsey equation

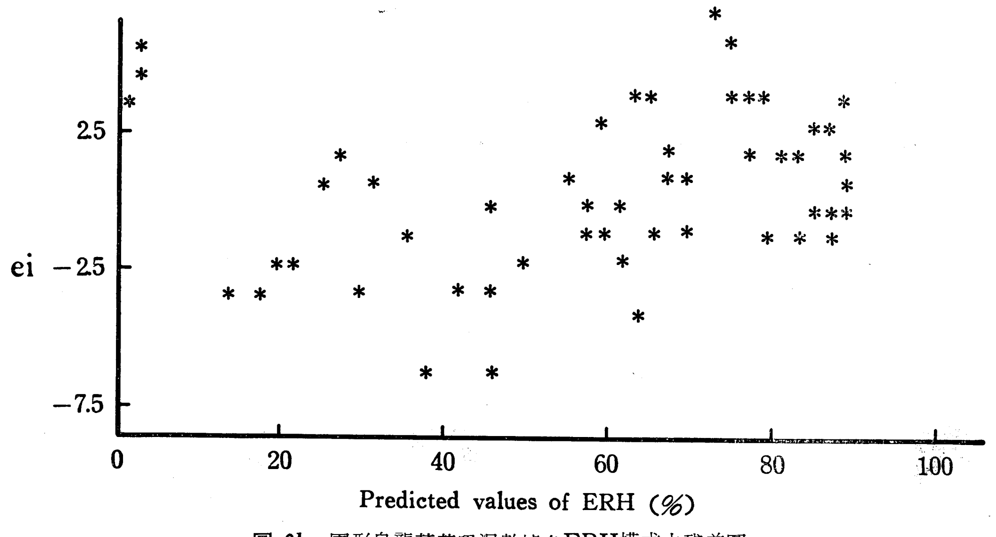


圖 6b 圓形烏龍茶葉吸濕數據各ERH模式之殘差圖

Figure 6b. Residuals vs. predicted values of ERH models for adsorption data of round-type Oolong tea

茶其風味、香氣……等品質之損失最低。此M_0 值之計算和推廣更可適用於各種乾料食品（如香菇）和中藥藥材以保持藥性之貯存。在 M_0值爲 3 — 4 %時。其對應相對濕度約於 30～35%之間，因此在以平衡相對濕度爲品質指標時，其值爲30%～35%，此與 Labnza (1984) 之建議值（ERH＝30%）十分接近。

以GAB模式進行各溫度下ERH/EMC數據之適用性評估，其結果如表 6,7 所示，由GAB 模式所得單層水份量（M_0）與BET模式M_0值之比較可知GAB模式所得之M_0值皆大於 BET之計算 M_0值。

團狀烏龍茶葉之數據約3.9～4.2%，而條狀烏龍之 GAB (M_0) 高達 5.0左右，此數據與茶葉所長期貯存要求含水率3－4%相比有偏高之趨勢，對實用價值而言， GAB (M_0) 值之意義不如 BET (M_0) 值，GAB模式所得之M_0值之可靠性值得懷疑。在玉米食品 (Corn meal) 與魚粉 (Fish flour) 的水活性測定中，其 GAB (M_0) 值均偏高於 BET (M_0) 值 (Labuza etal, 1985) ，與此研究之研究相符。

表 6. 團形烏龍茶葉GAB模式之估計係數

Table 6. The estimated parameters for GAB models of round type Oolong tea

	emp (°C)				
	5	15	25	35	45
M_0	4.11	3.886	4.0802	4.1206	4.1504
K	0.9836	0.9875	0.9737	0.9679	0.9549
C	10.084	11.209	6.9529	5.7654	5.8311
R^2	0.965	0.969	0.972	0.973	0.972

表 7. 條形烏龍茶葉GAB模式之估計係數

Table 7. The estimated parameters for GAB models of strip-type Oolong tea

	Temp (°C)				
	5	15	25	35	45
M_0	4.9951	4.8219	4.8973	4.8920	4.9564
K	0.9236	0.8958	0.8467	0.9170	0.8452
C	2.3614	1.9405	1.2761	1.1634	1.0999
R^2	0.992	0.993	0.964	0.962	0.983

GAB模式對於團形烏龍茶葉 ERH 適用性質由非線性迴歸結果所得之殘差分佈圖如圖 7 所示。在三種固定溫度條件下，其殘差分佈之趨勢均相似，在預測值大於12%12% (M. C.) 之範圍時，其誤差則大幅度增加，此模式對於烏龍茶葉性質之適用性不得高於70%。而且其參數與溫度無明顯相關性(表 6 、 7)。包含溫度項於各參數之關係式難以建立，且其於固定溫度下對反應值的解釋能力 (R^2值) 也未優於包含所有數據以進行迴歸分析的三參數ERH模式 (如修正Oswin公式) 。由此可知 GAB模式對烏龍茶葉之適用性並不優良。

Van alen Berg 氏 (1984) 認為GAB模式的優越性有(一)由BET模式修正改良而得，(二)可代表所

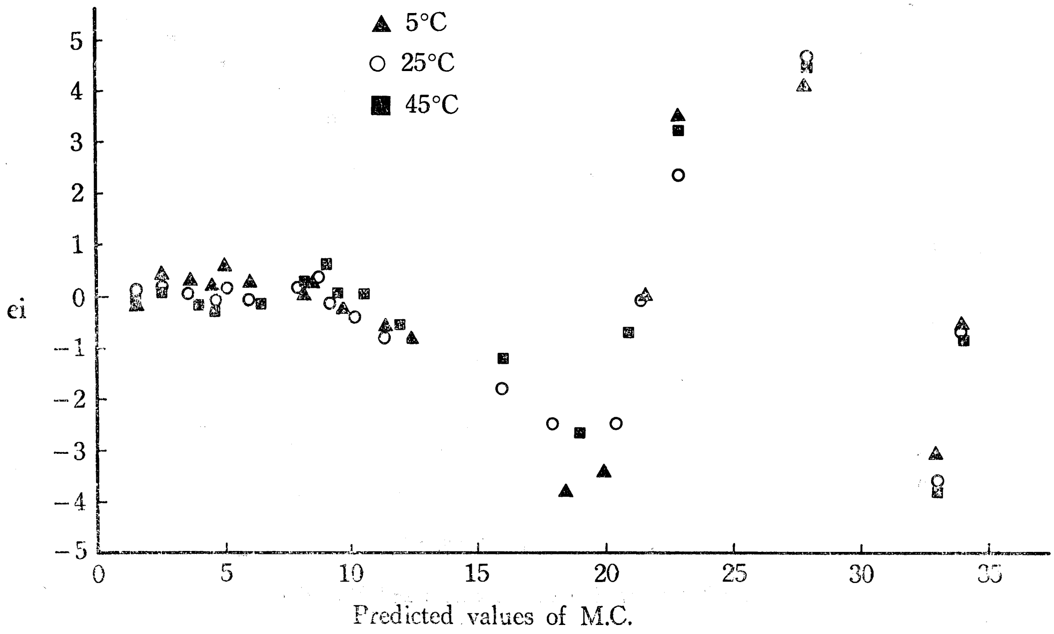


圖 7. 團形烏龍茶葉吸濕數據GAB模式之殘差圖

Figure 7. Residuals vs predicted values of GAB models for adsorption data of round-type oolong tea

有食品等溫水份線至90%RH 之範圍，㈢參數可建立溫度之關係式。由烏龍茶葉此項物項得知，這些特點並不存在，由此也證明無法以一個ERH模式適用於所有的食品或農產品ERH/EMC物性。

四、烏龍茶葉含水率之計算

由茶葉適用模式的研究中表達團形茶葉含水率與相對濕度和溫度之關係可以修正Oswin式代表：

$$M=(8.3424-0.02344\times T)*\left(\frac{RH}{1-RH}\right)^{0.566} \cdots\cdots (16)$$

由感應器測得之RH與T值利用（16）式計算所得之計算值（Mc）與標準含水率測定法所得之含水率（Ms）進行比較。有關的比較結果如下：

1.平衡時間20分鐘

以Rotronic感應器置於小塑膠容器內，設定平衡所需時間為20分鐘，所測得之相對濕度和溫度經計算所得含水率與標準含水率之比較如圖 8 所示。

此技術所得的平均偏離差為 0.294%，此意義代表以計算所得的含水率視為眞實值時，其平均誤差低於0.3%，此已合乎實際之需要，殘差之分佈為均勻性而無明顯趨勢。

以不含常數之線性迴歸，其結果列於表 8 。b_2之係數值為0.978，此係數估計值與1.0值相異性之t值檢定如下：

$$t(b_2')=\frac{|0.978-1|}{0.01321}=1.67$$

在95%信賴區間條件下，此值不顯著，證明此種技術在統計上有其意義：

包含常數之線性迴歸其截矩值為—0.312，斜率值為1.0089。進行t檢定時，

$t(a_1')=1.31$

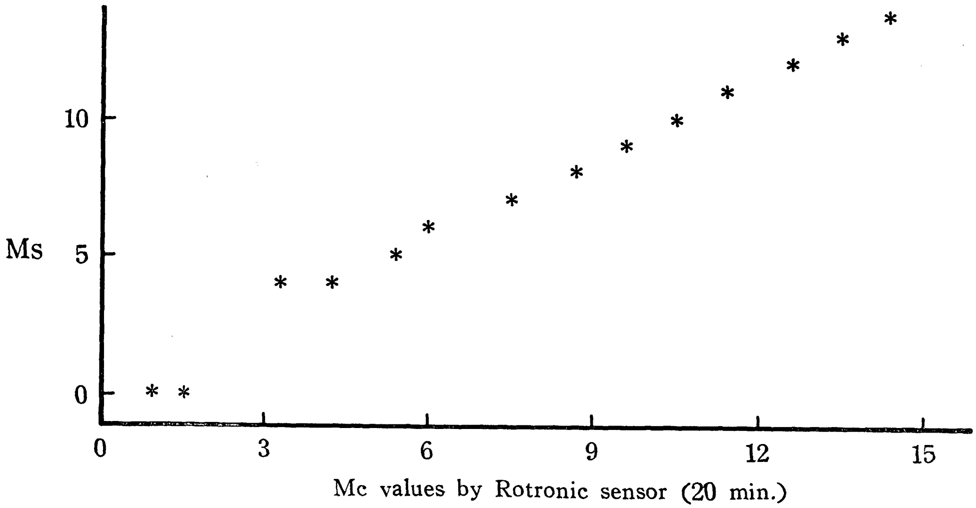


圖 8. 含水率量測值與標準值之比較

Figure 8. Comparsion of Mc values and Ms values

表 8. 兩種線性模式之迴歸係數和統計量

Table 8. Regression coefficient and statistics for two linear models

I. 20 min.			
1. Ms=b2*Mc			
Variable	Estimate	Std. Error	t value
b_2	.9779513	1.3209387E—02	74.03
	Degrees of freedom	= 13	
	Residual mean square	= .1918070	
	Root mean square	= .4379577	
2. Ms=a1+a2*Mc			
Variable	Estimate	Std. Error	t value
a_1	—.3124615	.2384887	—1.31
a_2	1.008928	2.6914250E—02	37.49
	Degrees of freedom	= 12	
	Residual mean square	= .1817870	
	Root mean square	= .4263648	
	R-squared	= .9915	
II. 15s min.			
1. M=b2*Mc			
Variable	Estimate	Std. Error	t value
b_2	1.005035	1.4614318E—02	68.77
	Degrees of freedom	= 27	
	Residual mean square	= .4430981	
	Root mean square	= .6656561	
2. Ms=a1+a2*Mc			
Variable	Estimate	Std. Error	t value
a_1	—.3930139	.2602278	—1.51
a_2	1.045279	3.0231610E—02	34.59
	Degrees of freedom	= 26	
	Residual mean square	= .4230291	
	Root mean square	= .6504068	
	R-squared	= .9787	

$$t(a_2')=\frac{|1.00893-1.0|}{0.0209}=0.33$$

在95%信賴區間條件下，a_1與0無顯著相異，a_2與 1.0亦無顯著相異。此結果證明此技術之可靠性。

2.平衡時間15分鐘

在此種時間條件下，含水率平均離差值爲 0.535%，此即表示平衡時間影響了量測可信度，平衡時間愈長，誤差愈小。但以實用觀點而言，0.54%之誤差已可接受。

以不含常數項之迴歸結果計算 $t(b_2')$ 值爲 0.345。以包括常數項之迴歸結果計算之t檢定值，$t(a_1')=1.51$, $t(b_1')=1.498$。以95%信賴區間之條件，這此t值均不顯著，此即表示此種含水率之量測技術在驗證上十分合理。

以上三種方式之殘差圖均爲平均分佈，無特定的模式誤差趨勢。

由此結果比較可知，以平衡相對濕度和溫度之測定以得到含水率時，其準確性可達實用之要求。

五、平衡相對濕度性質之應用

平衡相對濕度性質在農產品之實際應用如安定含水率，脆性維持，韌性維持，黴菌成長……等已有詳細之資料（Labuza, 1984，陳，1990）。在茶葉品質之應用方面，更有其應用之對象。

以茶葉含水率之測定爲例，安定含水率之範圍爲3－4%，其相應平衡相對濕度之範圍爲30～35% 以相對濕度計置於茶葉樣本之中更能直接測定茶葉貯存條件是否適切。又如碎茶ERH物性研究結果中，在茶葉含水率大於8%以上時，再好的包裝技術或材料都無法長期保持茶葉品質（吳與阮，1978）。由圖4之資料，碎葉（Black tea）在8%之相應平衡相對濕度爲 65%以上，在此相對濕度下微生物已開始活動，因此包裝之方法或材料不能改良品質。在圖4中可知的相對含水率爲 8.4%（條狀烏龍）和 9.8%（團狀烏龍）。若利用含水率爲品質指標，不同產品的茶葉有不同含水率之安全標準，但若以相對濕度爲指標，所有的茶葉產品都有相同的標準值。在此可知，以相對濕度取代含水率爲品質指標，其標準準一致性。且簡易，並有學術之意義。

結　論

綜合上述研究所得結論如下：

一、利用平衡相對濕度測定方法可適用於烏龍茶葉此項物性之測定，溫度對於等溫水份吸濕性的主要效導主要發生於70%RH以下的範圍。

二、茶葉ERH物性受到品種和製造方式等因子影響， 特定的茶葉產品必須執行其平衡相對濕度物性測定，避免利用其他產品之物性資料。

三、修正Oswin公式可適用於團形與條形兩種ERH物性性質。

四、烏龍茶葉的單層水份值，自 BET 模式計算之結果，約於3～4%之範圍。此種方式可應用於其他農產品。自GAB模式所得之單層水份值有偏高之趨向。

五、利用感應器可測定茶葉平衡相對濕度和溫度以計算其含水率，平均誤差在 0.5%左右，可達到實用性需求。以感應器直接測定平衡相對濕度值，在品質檢定上有其實用之意義。

參考文獻

吳振鐸、阮逸明，1978，碎型紅茶之包裝貯存研究及其應用。食品科學 5(1)；63—77。

阮逸明、吳振鐸，1979，茶葉吸濕性及其水份安全含量簡易呈色檢定法之研究。食品科學 6(1)：6－7。

陳加忠，1990，穀物平衡相對濕度性質貯存之應用，臺灣省農試所技術服務雙月刊 1卷1期：4－7。

陳加忠、賴建洲、曹之祖，1990，稻穀平衡相對濕度性質之研究，中華農業研究排印中。

Brunauer, S., P. H., Emmett, and E. Teller, 1938, Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60 : 309-319.

Bunn, J. M, and M. J. Buschermohle, 1986, Evaluating relative humidity sensors for measuring mois ture content of stored grains. The fifth internativnal drying symposium, Gambridge, M. A.

Chen, C, 1988, A study of equilibrium relative humidity for yellow-dent corn kernels, ph. D. thesis, University of Minnesota, St. Paul, MN.

Gough, M. C. 1976, Remote measuremant of moisture content in bulk grain using an air extraction technigue. JARE 21 : 217-219.

Hughes, F. J., J. L. Vaala, and R. B. Koch, 1965, Rapid measurement of moisture in flour by hygr ometry. In: Humidity and Moisture Vol : II pp. 133-136, Reinhold Publ, CO., N. Y.

Iglesias, H. and J. Chirife, 1982, Handbook of Food Isotherms, Academic Press, N. Y.

Jayaratnam, S. and D. Kirtisinghe, 1974, The effect of relative humidity on the storage life of made tea, Q. 44(4) : 170-172.

Labuza, T. P. 1984, Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm, Measurement and Use, AACC Press, St, Paul, M. N.

Labuza, T. P., A. Kaanane, and J. Y. Chan, 1985, Effect of temperature on the moisture sorption Iso therms and water activity shift of two dehydrated foods. J. of Food Science , 50 : 385-391.

Myers, R. H. 1986, Classical and Modern Regression with Applicarion, PWS and Kent Publ. CO. M. A.

Teng, P. S. and R. E. Gaunt, 1980. Modelling systems of disease and yield loss in cereals, Agricultar al system 6 : 131-154.

Teng, P. S. 1985, Construction of predictive models: II Forcasting crop losses, Advances in Plant Pa thology Vo13, Chap8, pp. 179-204, Academic Press Inc, Loudon.

Van den Berg, C. 1984, Description of water activity of foods for engineering purposes by means of the G. A. B. models of sorption. In: "Engineering and Foods", Vol. I. Makenna, B. M. (eds.) p. 311-322 Elsevier Applies Science Paul. London and N. Y.

Van den Berg, C. 1985, Development of B. E. T.-like models for sorption of water on foods, theory and relevance. In: "Properties of water in Foods". D. Simatos and J. L. Multon (eds.). p. 119-131 M. Njhoff Publ. Netherlands.

Wolf, W. Speiss, Wel and G. Jung, 1973, Water vapour sorption isotherms of some foods, LibensWiss and Tech. 6(3) : 94-96.

Yoshitomi, Hitoshi, 1985, Equilibrium moisture content of tea leaves and stems for tea manufactore, Report of Tea study, V61 : 26-35. In Japanese.

Young, J. H. and G. L. Nelson, 1967, Research of hysteresis between adsorption and desorption isot herms of wheat. Trans of ASAE 10(3) : 756-761.

Young, J. H. 1983, Moisture. In: Instrumention and Measurement for Environmental Sciences. Mitch ell, B. W. (eds.) Chap 7. ASA E, St. Joseph, M. I.

A Study of the Adsorption Isothern of Oolong tea and in Application in Maintaining Tea Quality[1]

C. C. Chen, C. C. Lai and C. T. Tsao[2]

Summary

The equilibrium relative humidity properties of the adsorption isotherms for two types of Oolong tea were measured in this study. The results indicated that electronic RH sensor can serve as good device on ERH measurement. The main effect of temp erature shirt on isotherm were found below the range of 50%RH. The Modified-Oswin equation was the adequate model for two types of Oolong tea. The critical M. C. value for maintaining quality of Oolong tea was 3%—4%. The Mo values calculated by GAB model was signficantly higher than those of BET model. The moisture content of Oolong tea could be calculated by the measured values of ERH and temperature. The average deviation of this technique is nearly 0.5%.

Key words : Oolong tea, Adsorption isotherm, Monolayer value, ERH model

---

1. Contributlon No. 1530 from Taiwan Agricultural Research Institute.
2. Associate reshearer, assistant researcher, junior specialist, respectively, TARI, Taichung, Taiwan, R. O. C.